

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-282460

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 23 C 4/00  
4/10

識別記号

庁内整理番号

6686-4K  
6686-4K

⑭ 公開 平成2年(1990)11月20日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑮ 発明の名称 セラミックス表面処理金属材

⑯ 特 願 平1-102964

⑰ 出 願 平1(1989)4月21日

⑱ 発 明 者	松 田 稔	東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
⑱ 発 明 者	小 菅 茂 義	東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
⑱ 発 明 者	府 賀 豊 文	東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
⑱ 発 明 者	中 村 信 行	東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
⑲ 出 願 人	日本鋼管株式会社	東京都千代田区丸の内1丁目1番2号
⑳ 代 理 人	弁理士 潮谷 奈津夫	

明 細 書

1. 発明の名称

セラミックス表面処理金属材

2. 特許請求の範囲

1 金属材の表面上に、ガラス以外のセラミックスからなるセラミックス溶射皮膜と、前記セラミックス溶射皮膜の表面上に形成されたガラス溶射皮膜とからなる保護層を有することを特徴とするセラミックス表面処理金属材。

2 前記金属材と前記保護層との間に防食層を有する請求項1記載のセラミックス表面処理金属材。

3 前記保護層の表面上に、ガラス以外のセラミックス溶射層からなるセラミックス溶射層を有する請求項1または2記載のセラミックス表面処理金属材。

4 前記ガラス以外のセラミックス溶射層の表

面上に樹脂層を有する請求項3記載のセラミックス表面処理金属材。

5 前記保護層の表面上に樹脂層を有する請求項1または2記載のセラミックス表面処理金属材。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、セラミックスによる表面処理がなされた金属材に関するものである。

(従来の技術)

建築物、橋梁、船舶、タンクおよびパイプライン等の建造物等の表面は、鋼板等の金属材料、コンクリート等から構成されている。これら建造物の表面には、従来から塗料の塗装による皮膜形成が施され、これによって、錆、腐食等への対処がなされている。

しかしながら、塗装表面への紫外線の照射、海水等の腐食環境が原因の、塗料の変質、および老化、あるいは、表面に発生する割れ、剥離等の傷などにより、経時的に塗装および基材の劣化が便

通されることから、塗料は防食および防錆の効果が低く、建造物の表面の劣化も早い。

このような、塗料に変わる、建造物の表面の保護皮膜形成方法として、特開昭60-235775号公報に、下記からなる「ガラス溶射塗装方法」が提案されている。

特開昭60-235775号公報に開示されたガラス溶射塗装方法：

① セメントからなる被塗物表面を100℃以上の温度で加熱処理した後、該表面にガラス粉末を直接溶射して、ガラス状物質の保護皮膜を形成する方法。

② 腐食性金属からなる被塗物表面を、ブラスト処理等によってその生地を露出せしめ、前記生地表面に気化性防錆剤を塗布し、昇華せしめた後、該表面にガラス粉末を溶射してガラス状物質の保護皮膜を形成する方法。

(以下、「先行技術」という)。

先行技術においては、被塗物(以下「基材」という)を加熱処理し、次いで、ガラス粉、ガラス

ス状皮膜を形成している。

このように、建造物等の表面にガラス粉末を溶射してガラス状物質の保護皮膜を形成することにより、建造物等の防水性、耐候性ないしは耐光性等の耐久性および耐腐食性が、さらに耐熱性、絶縁性等が向上する。

(発明が解決しようとする課題)

先行技術においては、ガラス粉末を溶射する前に、基材を加熱することが必要である。特に、鋼板等の腐食性金属に皮膜を形成する場合においては、200～250℃の温度で基材を予熱することが必要である。さらに、基材と形成されるガラス皮膜との密着性を良好にするためには、600～800℃の温度で加熱が必要である。その理由は、基材の予熱により、基材の表面に、安定な酸化膜を形成し、この酸化膜を介して、基材とガラス皮膜との化学的結合が促進され、基材とガラス皮膜間の密着性が向上する。

一般に、鋼板等の耐腐食性金属の基材に、溶射によって基材との密着性が良好なガラス皮膜を形

原料、フリット、フリット原料および釉等のガラス粉末が収納された溶射ガンによって、加熱処理がなされた前記基材の表面に前記粉末を直接溶射する。溶射は、ガス溶射法、電気溶射法等の公知の方法でなされる。

先行技術の「実施例1」においては、セメントモルタルの板面をガスバーナーによって150℃の温度で加熱した後、ただちに、フリット粉末を、該セメントモルタルの表面に直接プラズマ溶射して、約0.2mmの厚さのガラス状皮膜を形成している。

また、「実施例3」においては、鉄板よりなるタンク内に、サンドブラスト処理を施し、該生地表面にジシクロヘキシルアンモニウムナイトライトの粉末をアルコールによって10%濃度の溶液としたものをスプレー塗布し、次いで、ガスバーナーにより200～250℃で前記防錆剤被覆表面を加熱して、該防錆剤被覆を昇華させ、上記「実施例1」で使用したフリット粉末を、該タンク内にプラズマ溶射して、約0.2mmの厚さのガラ

ス状皮膜を形成している。

しかしながら、ガラス皮膜が形成される基材の厚さが薄い場合、例えば、1～5mm程度の薄板鋼板の場合、この薄板鋼板を600℃前後の温度で加熱すると、基材がその熱で変形してしまい、商品価値がなくなる問題がある。

従って、この発明の目的は、予熱による変形がなく、しかも、意匠性、耐食性、耐候性、密着性等に優れたセラミックス表面処理金属材料を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

この発明は、金属材料の表面上に、ガラス以外のセラミックスからなるセラミックス溶射皮膜と、前記セラミックス溶射皮膜の表面上に形成されたガラス溶射皮膜とからなる保護層を有することに特徴を有するものである。さらに、必要に応じて、ガラス以外のセラミックスの溶射層、防食層および樹脂層を有することに特徴を有するものである。

次に、この発明を詳細に説明する。

(1) ガラス以外のセラミックスからなるセラミックス溶射皮膜とガラス溶射皮膜とからなる保護層；

この発明においては、鋼板等からなる基材の表面に、ガラス以外のセラミックス（以下、「セラミックス」という）粉末を溶射して、セラミックス皮膜を形成し、次いで、基材の表面に形成された前記セラミックス皮膜の表面に、ガラス粉末を溶射することによりガラス皮膜が形成され、かくして、基材の表面にガラス以外のセラミックス皮膜およびガラス皮膜からなる複層の保護皮膜からなる保護層が形成される。

ガラス粉末の材料としては、ガラス皮膜を形成することができる、従来の材料を使用することができる。

セラミックス粉末の材料としては、例えば、アルミナ、チタニア、ジルコニアといった、セラミックス皮膜を形成することができる、従来の材料を使用することができる。

このような、ガラス粉末溶射およびセラミックス粉末溶射を行なう場合においては、熱膨張係数

ため、基材とセラミックス皮膜、および、セラミックス皮膜とガラス皮膜の密着強度は、セラミックス<sup>(と基材との間に確保される密着力を介して)</sup>の密着する良好な密着性により、十分な強度が得られ、その結果、基材とガラス皮膜との密着強度も十分な強度となり、基材の表面にガラス皮膜を単独で形成する場合には、基材の予熱なしには得られなかった密着強度が、前述のセラミックスの作用によって、予熱なしに得ることができる。

なお、溶射方法としては、プラズマ溶射等の電気溶射方法、ガス溶射方法等が使用できる。

(2) ガラス以外のセラミックスの溶射層

ガラス以外のセラミックス粉末の材料としては、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、および  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$  等を使用することができる。

(3) 防食層

防食層は、Znめっき皮膜、Al溶射皮膜およびクロメート皮膜等から形成される。

(4) 樹脂層

樹脂層は、耐汚染性に優れた、シランコート（シラン皮膜）、フッ素皮膜等から形成される。

が重要である。

即ち、ガラスおよびセラミックスの熱膨張係数を、近似した値にすることが必要である。これは、ガラスの熱膨張係数をセラミックスの熱膨張係数に合うように調整することにより達成される。

このように両者の熱膨張係数を合わせることで、基材の表面に形成されたセラミックス皮膜の表面にガラス粉末を溶射する際の、ガラスとセラミックスとがマトリクスを形成する過程でのガラスとセラミックスとのなじみが良化し、セラミックス皮膜の表面および内部の空孔がガラスにより充填されるとともに、形成されたガラス皮膜とセラミックス皮膜との密着強度は、極めて高いものとなる。逆に、ガラスとセラミックスの熱膨張係数の差が大きいと、ガラス溶射時の、溶融から凝固への冷却過程において、形成されるガラス皮膜に割れが発生し、また、セラミックス皮膜とガラス皮膜との密着強度が低下する。

このように、本発明においては、基材とガラス皮膜の中間にセラミックス皮膜が形成されている

(5) 基材

基材としては、鋼材、アルミニウム材、亜鉛鉄板等、腐食性金属全般に適用することができる。

次に、この発明を実施例によって説明する。

〔実施例〕

3.2 mmの厚さの、JIS G 330 SS41鋼材からなる基材の表面に、下記からなるガラス溶射皮膜からなるガラス溶射層、ガラス以外のセラミックスからなるセラミックス溶射層、防食層および樹脂層を形成し、本発明供試体No 1～4、比較供試体No 5、6を調製した。なお、基材の予熱は行なわない。

① ガラス溶射層

溶射方法：プラズマ溶射、

プラズマガス： $Ar + He$ 、

入熱：4.2 KW、

ガラス材料：

組成： $SiO_2(54\%) - B_2O_3 - Na_2O - Al_2O_3$ 、

熱膨張係数： $4.8 \times 10^{-6} / ^\circ C$ 、

② セラミックス溶射層

溶射方法：プラズマ溶射、

プラズマガス：Ar + He、

入熱：4.2kW、

セラミックス材料：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

### ③ 防食層

Znめっき層。

### ④ 樹脂層

シランコート。

### ⑤ 供試体の被覆構成（括弧内は厚さを示す）

供試体№1（第1図）

基材＋セラミックス溶射層（50μm）＋ガラス溶射層（70μm）。

供試体№2（第2図）

基材＋防食層（5μm）＋セラミックス溶射層（50μm）＋ガラス溶射層（70μm）。

供試体№3（第3図）

基材＋セラミックス溶射層（50μm）＋ガラス溶射層（40μm）＋セラミックス溶射層（50μm）。

供試体№4（第4図）

基材＋セラミックス溶射層（40μm）＋ガラス

溶射層（40μm）＋セラミックス溶射層（50μm）

＋樹脂層（10μm）。

供試体№5（第5図）

基材＋セラミックス溶射層（150μm）。

供試体№6（第6図）

基材＋防食層（5μm）＋セラミックス溶射層（150μm）。

第1図～第6図において、4は基材、5はガラス溶射層、6はセラミックス溶射層、7は防食層、8は樹脂層である。

そして、供試体の各々に、下記からなる塩水浸漬試験、塩水噴霧試験、耐汚染性試験を施し、その結果を第1表に示した。

### ① 塩水浸漬試験

供試体の各々を、100℃の温度で2時間乾燥し、水分を完全に除去し、次いで、供試体の端部および裏面をラッカーによってシールし、端部および裏面から浸水がないようにした。次いで、各供試体を、室温で、5%塩水に24時間浸漬した後、室温で24時間乾燥する工程を3回繰り返す。

た。そして、この後の、各供試体の錆、ふくれ、剝離の有無を目視にて観察した。

### ② 塩水噴霧試験

供試体の各々に対して、JIS Z 2371に規定する塩水噴霧試験を3000時間行ない、各供試体の錆、ふくれ、剝離の有無を目視にて観察した。

### ③ 耐汚染性試験

油性黒マジック（市販品）によって5cmの直線を各供試体の表面に書き、24時間放置後、アセトンでふき取り、ふき取り跡を目視によって観察した。

上記①～③の試験の評価は、以下の通りである。

「○」印：錆、ふくれ、剝離なし、ふき取り跡なし。

「△」印：錆少量有り、ふき取り跡少し有り。

「×」印：錆発生、ふき取り跡残る。

次いで、下記からなる付着力試験を行なった。

### ④ 付着力試験

JIS G 3301 SS41鋼材からなる、2本の丸棒状の基材の一方の下面に、上述した各供試体№1～6と同様の被覆構成からなる層を形成した。次いで、

層が形成されている一方の基材の下面と、層が形成されていない他方の基材の上面とを第7図に示すように、所定の接着材によって接着し、上下の基材を上下に引張ることにより、JIS K 8666に規定する付着力試験を実施し、破断応力（kgf/cm<sup>2</sup>）および破断位置を調べ、その結果を第1表に示した。破断位置は、「A」：溶射皮膜と基材との界面、「B」：接着材を示す。第7図において、1は基材、2は被覆層、3は接着材である。

第1表

供試体 №	塩水浸漬 試験	塩水噴霧 試験	耐汚染性 試験	付着力試験	
				破断応力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	破断位置
1	○	○	○	376	B
2	○	○	○	414	B
3	○	○	×	398	B
4	○	○	○	405	B
5	×	×	×	405	B
6	×	×	×	387	B

第1表から明らかなように、<sup>(ガラス)</sup>溶射層を有しない供試体№5、6は、いずれも塩水浸漬試験、塩水噴霧試験および耐汚染性試験の結果が悪かった。

これに対して、供試体№1～4は、供試体№3が耐汚染性に劣るものの、いずれの試験結果も良好であった。

#### (発明の効果)

この発明は、以上説明したように構成されているので、以下に述べる有用な効果を得る。

① 基材に溶射する際に、基材を予熱する必要がないので、極端に薄い基材にも適用することができる。

② セラミックスを使用するので、基材と皮膜の密着強度が高い。

③ 樹脂よりも耐食性、耐候性に優れたガラスによってセラミックスの空孔を埋めるので、皮膜で形成された銅板等の基材の耐食性、耐候性に優れている。

#### 4. 図面の簡単な説明

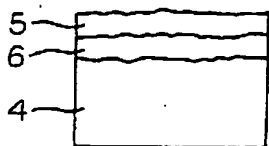
第1図～第6図はこの発明の実施例における各供試体の被覆構成を示す断面図、第7図は付着力試験の方法を示す斜視図である。図面において、

- |           |              |
|-----------|--------------|
| 1…基材、     | 2…被覆層、       |
| 3…接着材、    | 4…基材、        |
| 5…ガラス溶射層、 | 6…セラミックス溶射層、 |
| 7…防食層、    | 8…樹脂層、       |

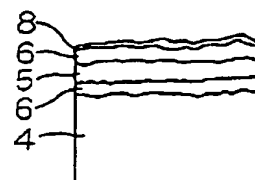
出願人 日本鋼管株式会社

代理人 潮 谷 奈 津 夫

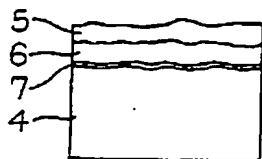
第1図



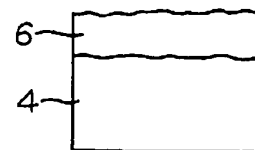
第4図



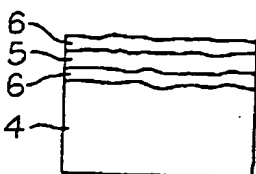
第2図



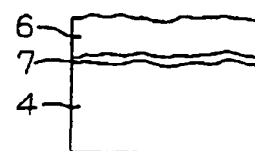
第5図



第3図



第6図



第7図

